

DOCKET NO.: 215505US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: OTTERSBACH Peter Zum Beuel et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/02799

INTERNATIONAL FILING DATE: March 30, 2000

FOR: ANTIMICROBIAL COPOLYMERS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	199 21 895.1	12 May 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/02799.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



DOCKET NO.: 215505US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: OTTERSBACH Peter Zum Beuel et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/02799

INTERNATIONAL FILING DATE: March 30, 2000

FOR: ANTIMICROBIAL COPOLYMERS

**REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS**  
**CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Assistant Commissioner for Patents

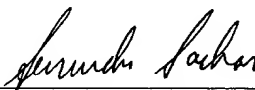
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



REC'D 05 JUN 2000

WIPO PCT



EP00/2739

**PRIORITY  
DOCUMENT** 4

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

Die CREAVIS Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH in Marl,  
 Westf./Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Antimikrobielle Copolymere"

am 12. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-  
 lichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole  
 C 08 F, B 05 D und C 09 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 2. Juli 1999

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Brand

Aktenzeichen: 199 21 895.1

**Antimikrobielle Copolymere**

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Polymere, erhältlich durch Copolymerisation  
5 von aliphatisch ungesättigten Monomeren mit Amino- und Esterfunktionalitäten, mit  
einem oder mehreren aliphatisch ungesättigten aminofunktionalisierten Monomeren,  
ein Verfahren zur Herstellung der Copolymere und deren Verwendung.

Desweiteren betrifft die Erfindung antimikrobielle Polymere, erhältlich durch  
10 Pfropfcopolymerisation von ester- und aminofunktionalisierten, aliphatisch  
ungesättigten Monomeren, ein Verfahren zur Herstellung der Pfropfpolymere und  
deren Verwendung.

Besiedlungen und Ausbreitungen von Bakterien auf Oberflächen von Rohrleitungen,  
15 Behältern oder Verpackungen sind im hohen Maße unerwünscht. Es bilden sich  
häufig Schleimschichten, die Mikrobenpopulationen extrem ansteigen lassen, die  
Wasser-, Getränke- und Lebensmittelqualitäten nachhaltig beeinträchtigen und sogar  
zum Verderben der Ware sowie zur gesundheitlichen Schädigung der Verbraucher  
führen können.

20 Aus allen Lebensbereichen, in denen Hygiene von Bedeutung ist, sind Bakterien  
fernzuhalten. Davon betroffen sind Textilien für den direkten Körperkontakt, insbe-  
sondere für den Intimbereich und für die Kranken- und Altenpflege. Außerdem sind  
Bakterien fernzuhalten von Möbel- und Geräteoberflächen in Pflegestationen,  
25 insbesondere im Bereich der Intensivpflege und der Kleinstkinder-Pflege, in Kranken-  
häusern, insbesondere in Räumen für medizinische Eingriffe und in Isolierstationen  
für kritische Infektionsfälle sowie in Toiletten.

Gegenwärtig werden Geräte, Oberflächen von Möbeln und Textilien gegen Bakterien  
im Bedarfsfall oder auch vorsorglich mit Chemikalien oder deren Lösungen sowie  
30 Mischungen behandelt, die als Desinfektionsmittel mehr oder weniger breit und  
massiv antimikrobiell wirken. Solche chemischen Mittel wirken unspezifisch, sind

häufig selbst toxisch oder reizend oder bilden gesundheitlich bedenkliche Abbauprodukte. Häufig zeigen sich auch Unverträglichkeiten bei entsprechend sensibilisierten Personen.

5 Eine weitere Vorgehensweise gegen oberflächige Bakterienausbreitungen stellt die Einarbeitung antimikrobiell wirkender Substanzen in eine Matrix dar.

Tert.-Butylaminoethylmethacrylat ist ein handelsübliches Monomer der Methacrylat-  
chemie und wird insbesondere als hydrophiler Bestandteil in Copolymerisationen  
10 eingesetzt. So wird in EP-PS 0 290 676 der Einsatz verschiedener Polyacrylate und Polymethacrylate als Matrix für die Immobilisierung von bakteriziden quaternären Ammoniumverbindungen beschrieben.

Aus einem anderen technischen Bereich offenbart US-PS 4 532 269 ein Terpolymer  
15 aus Butylmethacrylat, Tributylzinnmethacrylat und tert.-Butylaminoethylmethacrylat. Dieses Polymer wird als antimikrobieller Schiffsanstrich verwendet, wobei das hydrophile tert.-Butylaminoethylmethacrylat die langsame Erosion des Polymers fördert und so das hochtoxische Tributylzinnmethacrylat als antimikrobiellen Wirkstoff freisetzt.

20 In diesen Anwendungen ist das mit Aminomethacrylaten hergestellte Copolymer nur Matrix oder Trägersubstanz für zugesetzte mikrobizide Wirkstoffe, die aus dem Trägerstoff diffundieren oder migrieren können. Polymere dieser Art verlieren mehr oder weniger schnell ihre Wirkung, wenn an der Oberfläche die notwendige  
25 „minimale inhibitorische Konzentration,, (MIK) nicht mehr erreicht wird.

Aus den europäischen Patentanmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 ist bekannt, daß  
Homo- und Copolymere von tert.-Butylaminoethylmethacrylat, einem  
Methacrylsäureester mit sekundärer Aminofunktion, inhärent mikrobizide  
30 Eigenschaften besitzen. Um unerwünschten Anpassungsvorgängen der mikrobiellen Lebensformen, gerade auch in Anbetracht der aus der Antibiotikaforschung

bekannten Resistenzentwicklungen von Keimen, wirksam entgegenzutreten, müssen auch zukünftig Systeme auf Basis neuartiger Zusammensetzungen und verbesserter Wirksamkeit entwickelt werden.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neuartige, antimikrobiell wirksame Polymere zu entwickeln. Diese sollen ggf. als Beschichtung die Ansiedelung und Verbreitung von Bakterien auf Oberflächen verhindern.

10 Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch Copolymerisation mehrerer Komponenten von aliphatisch, ungesättigten Monomeren, von denen Komponente I durch Estergruppen und tertiäre Aminogruppen und Komponente II durch Aminogruppen funktionalisiert sind, bzw. durch Pfropfcopolymerisation dieser Komponenten auf einem Substrat, Polymere mit einer Oberfläche erhalten werden,  
15 die dauerhaft mikrobizid ist, durch Lösemittel und physikalische Beanspruchungen nicht angegriffen wird und keine Migration zeigt. Dabei ist es nicht nötig, weitere biozide Wirkstoffe einzusetzen.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher antimikrobielle Polymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch, ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das  
mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

25 Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren  
30 aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine



Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

Die Copolymerisation der Komponenten I und II kann auch mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt werden.

Die Komponente I kann aus aliphatisch ungesättigten Monomeren bestehen, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach, bevorzugt durch eine tertiäre Aminogruppe aminofunktionalisiert sind. Besonders bevorzugte Monomere für Komponente I sind Acrylsäureester oder Metacrylsäureester, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind. Die bevorzugte Position der Aminogruppe ist auch hier in der Esterfunktion.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierten, aliphatisch ungesättigten Monomeren der Komponenten I oder II können einen Kohlenwasserstoffrest von bis zu 50, bevorzugt bis zu 30, besonders bevorzugt bis zu 22 Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Substituenten der Aminogruppe können aliphatische oder vinylische Kohlenwasserstoffreste wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Acrylreste oder cyclische Kohlenwasserstoffreste wie substituierte oder unsubstituierte Phenyl- oder Cyclohexylreste mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen aufweisen. Weiterhin kann die Aminogruppe auch durch Keto- oder Aldehydgruppen wie Acryloyl- oder Oxogruppen substituiert sein. In jedem Fall enthalten die Monomere der Komponente I eine Estergruppe.

Um eine ausreichende Polymerisationsgeschwindigkeit zu erreichen, sollten die erfindungsgemäß eingesetzten Monomere der Komponenten I oder II eine Molmasse von unter 900, bevorzugt unter 550 g/mol aufweisen.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können für die Komponenten I oder II einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisierte, aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und

$R_2, R_3$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind,

eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß  $R_1$  für Monomere der Komponente I eine Estergruppe enthält.

Die Monomeren der Komponente I und II müssen verschieden sein. Exemplarische Kombinationen von Monomeren der Komponenten I, II und ggf. III sind in den Beispielen beschrieben.

Als Comonomerbausteine für Komponente I eignen sich z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

Für Komponente II eignen sich alle aliphatisch ungesättigten Monomere, die zumindest eine Aminofunktion besitzen. Diese Aminofunktion kann primär, sekundär, tertiär oder quartär sein.

Als aliphatisch ungesättigte Monomere mit zumindest einer primären Aminofunktion eignen sich z.B. 1-Amino-2-propen, N-6-Aminohexyl-2-propenamid, N-3-Aminopropylmethacrylamid-hydrochlorid, Methacrylsäure-2-aminoethylester-hydrochlorid und 3-Aminopropyl-vinylether.

5

Als Comonomerbausteine mit mindestens einer sekundären Aminofunktion eignen sich, neben den in den europäischen Anmeldungen 0 862 858 und 0 862 859 beschriebenen sekundäraminofunktionalisierten Acryl- bzw. Methacrylsäureestern,

10

z.B. 3-Phenylmethylamino-2-butensäureethylester, 3-Ethylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-2-butensäureethylester, 3-Methylamino-1-phenyl-2-propen-1-on, 2-Methyl-N-4-methylamino-1-anthrachinoyl-acrylamid, N-9,10-Dihydro-4-(4-methylphenylamino)-9,10-dioxo-1-anthrachinyl-2-methyl-

15

propenamid, 2-Hydroxy-3-(3-triethoxysilylpropylamino)-2-propensäurepropylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyl)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 3-Phenylamino-3-methyl-2-butensäure-ethylester, 1-(1-Methylethylamino)-3-(2-(2-propenyloxy)-phenoxy)-2-propanolhydrochlorid, 2-Acrylamido-2-methoxyessigsäuremethylester, 2-Acetamidoacrylsäuremethylester, Acrylsäure-tert.-butylamid, 2-Hydroxy-N-2-propenyl-benzamid, N-Methyl-2-propenamid.

20

Aliphatisch ungesättigte Monomere mit zumindest einer tertiären Aminofunktion sind z.B. Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester, Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid, Acrylsäure-2-diethylaminoethylester, Acrylsäure-2-dimethylaminoethylester, Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester, Acrylsäure-3-dimethylamino-2,2-dimethylpropylester.

25

Als Monomerbausteine eignen sich auch aliphatisch ungesättigte Monomere, die zumindest eine quartäre Aminofunktion besitzen, wie z.B. 3-Methacryloylaminopropyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniumchlorid, 2-Methacryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, 3-Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid, Trimethylvinylbenzyl-

30

ammoniumchlorid, 2-Acryloyloxyethyl-4-benzoylbenzyl-dimethylammoniumbromid,

2-Acryloyloxyethyl-trimethylammoniummethosulfat, N,N,N-Trimethylammonium-  
ethenbromid, 2-Hydroxy-N,N,N-trimethyl-3-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-am-  
moniumpropanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-  
ammoniummethan-methylsulfate, N,N-Diethyl-N-methyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-  
5 ammoniummethan-methylsulfate, N,N,N-Trimethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)oxy]-  
ammoniummethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-  
ammoniummethanchlorid, N,N,N-Trimethyl-2-[(2-methyl-1-oxo-2-propenyl)oxy]-  
ammoniummethan-methylsulfat, N,N,N-triethyl-2-[(1-oxo-2-propenyl)amino]-  
ammoniummethan.

10 Als Komponente III können weitere aliphatisch ungesättigte Monomere, neben den  
durch Aminogruppe funktionalisierten Monomeren der Komponenten I und II,  
verwendet werden. Geeignete Monomere sind beispielsweise Acrylate oder  
Methacrylate, z. B. Acrylsäure, tert.-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat,  
15 Styrol, Vinylchlorid, Vinylether, Acrylamide, Acrylnitrile, Olefine (Ethylen, Propylen,  
Butylen, Isobutylen), Allylverbindungen, Vinylketone, Vinylessigsäure, Vinylacetat  
oder Vinylester.

20 Die erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere können auch durch  
Copolymerisation der Komponenten I und II bzw. I, II und III auf einem Substrat  
hergestellt werden. Es wird eine physisorbierte Beschichtung aus dem  
antimikrobiellen Copolymer auf dem Substrat erhalten.

25 Als Substratmaterialien eignen sich vor allem alle polymeren Kunststoffe, wie z. B.  
Polyurethane, Polyamide, Polyester und -ether, Polyetherblockamide, Polystyrol,  
Polyvinylchlorid, Polycarbonate, Polyorganosiloxane, Polyolefine, Polysulfone,  
Polyisopren, Poly-Chloropren, Polytetrafluorethylen (PTFE), entsprechende  
Copolymere und Blends sowie natürliche und synthetische Kautschuke, mit oder  
ohne strahlungssensitive Gruppen. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auch  
30 auf Oberflächen von lackierten oder anderweitig mit Kunststoff  
beschichteten Metall-, Glas- oder Holzkörpern anwenden.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die antimikrobiellen Polymere durch Pffropfpolymerisation eines Substrats mit den Komponenten I und II bzw. I, II und III erhalten werden. Die Pffropfung des Substrats ermöglicht eine kovalente Anbindung des antimikrobiellen Polymers an das Substrat. Als Substrate können alle polymeren Materialien, wie die bereits genannten Kunststoffe eingesetzt werden.

Die Oberflächen der Substrate können vor der Pffropfcopolymerisation nach einer Reihe von Methoden aktiviert werden. Hier können alle Standardmethoden zur Aktivierung von polymeren Oberflächen zum Einsatz kommen; Beispielsweise ist die Aktivierung des Substrats vor der Pffropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung der  $\gamma$ -Strahlung, eingesetzte Methoden. Zweckmäßig werden die Oberflächen zuvor in bekannter Weise mittels eines Lösemittels von Ölen, Fetten oder anderen Verunreinigungen befreit.

Die Aktivierung der Substrate kann durch UV-Strahlung im Wellenlängenbereich 170- 400 nm, bevorzugt 170-250 nm erfolgen. Eine geeignete Strahlenquelle ist z. B. ein UV-Excimer-Gerät HERAEUS Noblelight, Hanau, Deutschland. Aber auch Quecksilberdampflampen eignen sich zur Substrataktivierung, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeit beträgt im allgemeinen 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten.

Die Aktivierung der Standardpolymeren mit UV-Strahlung kann weiterhin mit einem zusätzlichen Photosensibilisator erfolgen. Hierzu wird der Photosensibilisator, wie z. B. Benzophenon auf die Substratoberfläche aufgebracht und bestrahlt. Dies kann ebenfalls mit einer Quecksilberdampflampe mit Expositionszeiten von 0.1 Sekunden bis 20 Minuten, vorzugsweise 1 Sekunde bis 10 Minuten, erfolgen.

Die Aktivierung kann erfindungsgemäß auch durch Plasmabehandlung mittels eines RF- oder Mikrowellenplasma (Hexagon, Fa. Technics Plasma, 85551 Kirchheim, Deutschland) in Luft, Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre erreicht werden. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 2 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 5 Sekunden bis 10 Minuten. Der Energieeintrag liegt bei Laborgeräten zwischen 100 und 500 W, vorzugsweise zwischen 200 und 300 W.

Weiterhin lassen sich auch Corona-Geräte (Fa. SOFTAL, Hamburg, Deutschland) zur Aktivierung verwenden. Die Expositionszeiten betragen in diesem Falle in der Regel 1 bis 10 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Sekunden.

Die Aktivierung durch elektrische Entladung, Elektronen- oder  $\gamma$ -Strahlen (z. B. aus einer Kobalt-60-Quelle) sowie die Ozonisierung ermöglicht kurze Expositionszeiten, die im allgemeinen 0.1 bis 60 Sekunden betragen.

Eine Beflammung von Substrat-Oberflächen führt ebenfalls zu deren Aktivierung. Geeignete Geräte, insbesondere solche mit einer Barriere-Flammfront, lassen sich auf einfache Weise bauen oder beispielsweise beziehen von der Fa. ARCOTEC, 71297 Mönsheim, Deutschland. Sie können mit Kohlenwasserstoffen oder Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. In jedem Fall muß eine schädliche Überhitzung des Substrats vermieden werden, was durch innigen Kontakt mit einer gekühlten Metallfläche auf der von der Beflammungsseite abgewandten Substratoberfläche leicht erreicht wird. Die Aktivierung durch Beflammung ist dementsprechend auf verhältnismäßig dünne, flächige Substrate beschränkt. Die Expositionszeiten belaufen sich im allgemeinen auf 0.1 Sekunde bis 1 Minute, vorzugsweise 0.5 bis 2 Sekunden, wobei es sich ausnahmslos um nicht leuchtende Flammen handelt und die Abstände der Substratoberflächen zur äußeren Flammenfront 0.2 bis 5 cm, vorzugsweise 0.5 bis 2 cm betragen.

Die so aktivierten Substratoberflächen werden nach bekannten Methoden, wie Tauchen, Sprühen oder Streichen, mit den Komponenten I und II bzw. I, II und III gegebenenfalls in Lösung, beschichtet. Als Lösemittel haben sich Wasser und

Wasser-Ethanol-Gemische bewährt, doch sind auch andere Lösemittel verwendbar, sofern sie ein ausreichendes Lösevermögen für die Monomeren aufweisen und die Substratoberflächen gut benetzen. Weitere Lösungsmittel sind beispielsweise Ethanol, Methanol, Methylethylketon, Diethylether, Dioxan, Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, Dichlormethan, Tetrahydrofuran und Acetonitril. Lösungen mit Monomerengehalten von 1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise mit etwa 5 Gew.-% haben sich in der Praxis bewährt und ergeben im allgemeinen in einem Durchgang zusammenhängende, die Substratoberfläche bedeckende Beschichtungen mit Schichtdicken, die mehr als 0,1 µm betragen können.

Die Pfropfcopolymerisation der auf die aktivierten Oberflächen aufgetragenen Monomeren (Komponenten) kann zweckmäßig durch Strahlen im kurzwelligen Segment des sichtbaren Bereiches oder im langwelligen Segment des UV-Bereiches der elektromagnetischen Strahlung initiiert werden. Gut geeignet ist z. B. die Strahlung eines UV-Excimers der Wellenlängen 250 bis 500 nm, vorzugsweise von 290 bis 320 nm. Auch hier sind Quecksilberdampflampen geeignet, sofern sie erhebliche Strahlungsanteile in den genannten Bereichen emittieren. Die Expositionszeiten betragen im allgemeinen 10 Sekunden bis 30 Minuten, vorzugsweise 2 bis 15 Minuten.

Weiterhin läßt sich eine Pfropfcopolymerisation auch durch ein Verfahren erreichen, das in der europäischen Patentanmeldung 0 872 512 beschrieben ist, und auf einer Pfropfpolymerisation von eingequollenen Monomer- und Initiatormolekülen beruht.

Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten antimikrobiellen Copolymere aus den Komponenten I und II bzw. I, II und III zeigen auch ohne Pfropfung auf eine Substratoberfläche ein mikrobizides oder antimikrobielles Verhalten.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren ohne Pfropfung direkt auf der Substratoberfläche angewendet, so können übliche Radikalinitiatoren zugesetzt werden. Als Initiatoren lassen sich u. a. Azonitrile, Alkylperoxide, Hydroperoxide,

Acylperoxide, Peroxoketone, Perester, Peroxocarbonate, Peroxodisulfat, Persulfat und alle üblichen Photoinitiatoren wie z. B. Acetophenone,  $\alpha$ -Hydroxyketone, Dimethylketale und Benzophenon verwenden. Die Polymerisationsinitiiierung kann weiterhin auch thermisch oder wie bereits ausgeführt, durch elektromagnetische Strahlung, wie z. B. UV-Licht oder  $\gamma$ -Strahlung erfolgen.

#### **Verwendung der modifizierten Polymersubstrate**

Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymere zur Herstellung von antimikrobiell wirksamen Erzeugnissen und die so hergestellten Erzeugnisse als solche. Die Erzeugnisse können erfindungsgemäß modifizierte Polymersubstrate enthalten oder aus diesen bestehen. Solche Erzeugnisse basieren vorzugsweise auf Polyamiden, Polyurethanen, Polyetherblockamiden, Polyesteramiden oder -imiden, PVC, Polyolefinen, Silikonen, Polysiloxanen, Polymethacrylat oder Polyterephthalaten, die mit erfindungsgemäß hergestellten Polymeren modifizierte Oberflächen aufweisen.

Antimikrobiell wirksame Erzeugnisse dieser Art sind beispielsweise und insbesondere Maschinenteile für die Lebensmittelverarbeitung, Bauteile von Klimaanlage, Bedachungen, Badezimmer- und Toilettenartikel, Küchenartikel, Komponenten von Sanitäreinrichtungen, Komponenten von Tierkäfigen – und behausungen, Spielwaren, Komponenten in Wassersystemen, Lebensmittelverpackungen, Bedienelemente (Touch Panel) von Geräten und Kontaktlinsen.

Außerdem sind Gegenstände der vorliegenden Erfindung die Verwendung der mit erfindungsgemäßen antimikrobiellen Copolymeren an der Oberfläche modifizierten Polymersubstrate zur Herstellung von Hygieneerzeugnissen oder medizintechnischen Artikeln. Die obigen Ausführungen über bevorzugte Materialien gelten entsprechend. Solche Hygieneerzeugnisse sind beispielsweise Zahnbürsten, Toilettensitze, Kämme und Verpackungsmaterialien. Unter die Bezeichnung Hygieneartikel fallen auch andere Gegenstände, die u.U. mit vielen Menschen in Berührung kommen, wie Telefonhörer, Handläufe von Treppen, Tür- und Fenstergriffe sowie Haltegurte und -griffe in öffentlichen Verkehrsmitteln.



Medizintechnische Artikeln sind z. B. Katheter, Schläuche, Abdeckfolien oder auch chirurgische Bestecke.

Die erfindungsgemäßen Copolymere oder Pfpfopolymere können überall verwendet werden, wo es auf möglichst bakterienfreie d.h. mikrobizide Oberflächen oder Oberflächen mit Antihafteigenschaften ankommt. Verwendungsbeispiele für die erfindungsgemäßen Copolymeren sind insbesondere Lacke, Schutzanstriche oder Beschichtungen in folgenden Bereichen:

- Marine: Schiffsrümpfe, Hafenanlagen, Bojen, Bohrplattformen, Ballastwassertanks
- Haus: Bedachungen, Keller, Wände, Fassaden, Gewächshäuser, Sonnenschutz, Gartenzäune, Holzschutz
- Sanitär: Öffentliche Toiletten, Badezimmer, Duschvorhänge, Toilettenartikel, Schwimmbad, Sauna, Fugen, Dichtmassen
- Lebensmittel: Maschinen, Küche, Küchenartikel, Schwämme, Spielwaren, Lebensmittelverpackungen, Milchverarbeitung, Trinkwassersysteme, Kosmetik
- Maschinenteile: Klimaanlage, Ionentauscher, Brauchwasser, Solaranlagen, Wärmetauscher, Bioreaktoren, Membranen
- Medizintechnik: Kontaktlinsen, Windeln, Membranen, Implantate
- Gebrauchsgegenstände: Autositze, Kleidung (Strümpfe, Sportbekleidung), Krankenhauseinrichtungen, Türgriffe, Telefonhörer, Öffentliche Verkehrsmittel, Tierkäfige, Registrierkassen, Teppichboden, Tapeten

Zur weiteren Beschreibung der vorliegenden Erfindung werden die folgenden Beispiele gegeben, die die Erfindung weiter erläutern, nicht aber ihren Umfang begrenzen sollen, wie er in den Patentansprüchen dargelegt ist.

Beispiel 1:

6 ml Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 6 ml Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugegeben. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. Nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 1a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

Beispiel 1b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

Beispiel 2:

8 ml Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 8 ml Methacrylsäure-2-dimethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 80 ml Ethanol werden

in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,2 g Azobisisobutyronitril gelöst in 6 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,8 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 150 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

10. Beispiel 2a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  abgefallen.

Beispiel 2b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 2 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

25 Beispiel 3:

5 ml Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 7 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylester (Fa. Aldrich) und 60 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethyleketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-

Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

5

Beispiel 3a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von Staphylococcus aureus mehr nachweisbar.

10

Beispiel 3b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 3 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

20

Beispiel 4:

5 ml Acrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 8 ml Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich) und 70 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,18 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,6 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 140 ml n-Hexan gespült, um noch

25

30

vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 4a:

5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Staphylococcus aureus eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  abgefallen.

Beispiel 4b:

10 0,05 g des Produktes aus Beispiel 4 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von Pseudomonas aeruginosa eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^4$  abgefallen.

Beispiel 5:

20 4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 5 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 3 g Methylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C  
25 erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 5a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^2$  abgefallen.

Beispiel 5b:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 5 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

Beispiel 6:

4 g Methacrylsäure-3-dimethylaminopropylamid (Fa. Aldrich), 4 g Methacrylsäure-2-diethylaminoethylester (Fa. Aldrich), 2,5 g Butylmethacrylat (Fa. Aldrich) und 65 ml Ethanol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt und unter Argonzustrom auf 65° C erhitzt. Danach werden 0,15 g Azobisisobutyronitril gelöst in 4 ml Ethylmethylketon unter Rühren langsam zugetropft. Das Gemisch wird auf 70° C erhitzt und 72 h Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reaktionsmischung in 0,5 l n-Hexan eingerührt, wobei das polymere Produkt ausfällt. nach Abfiltrieren des Produktes wird der Filtrerrückstand mit 100 ml n-Hexan gespült, um noch vorhandene Restmonomere zu entfernen. Im Anschluß wird das Produkt für 24 Stunden bei 50° C im Vakuum getrocknet.

Beispiel 6a:

0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Staphylococcus aureus* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 15 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im

Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit sind keine Keime von *Staphylococcus aureus* mehr nachweisbar.

Beispiel 6b:

5 0,05 g des Produktes aus Beispiel 6 werden in 20 ml einer Testkeimsuspension von *Pseudomonas aeruginosa* eingelegt und geschüttelt. Nach einer Kontaktzeit von 60 Minuten wird 1 ml der Testkeimsuspension entnommen, und die Keimzahl im Versuchsansatz bestimmt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Keimzahl von  $10^7$  auf  $10^3$  abgefallen.

10

Zusätzlich zur oben beschriebenen mikrobiziden Wirksamkeit gegenüber Zellen von *Pseudomonas aeruginosa* und *Staphylococcus aureus* zeigten alle Proben ebenfalls eine mikrobizide Wirkung gegenüber Zellen von *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Rhizopus oryzae*, *Candida tropicalis* und *Tetrahymena pyriformis*. *u*

**Patentansprüche:**

- 5 1. Antimikrobielle Copolymere, erhältlich durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.
- 10 2. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt wird.
- 15 3. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
- 20 4. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.
- 25 5. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.
- 30 6. Antimikrobielle Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,



daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe, funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel



- 5 mit R<sub>1</sub>: Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können und
- R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein können, wobei R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind, eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß R<sub>1</sub> für Monomere der Komponente I eine Estergruppe enthält.

15

7. Antimikrobielle Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

20

8. Antimikrobielle Copolymere nach einem Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt wird.

25

9. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung aktiviert wird.

30

10. Antimikrobielle Copolymere nach Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Substrat vor der Pffropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.

5

11. Verfahren zur Herstellung antimikrobieller Copolymere durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind.

10

12. Verfahren nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation mit weiteren, aliphatisch ungesättigten Monomeren (Komponente III) durchgeführt wird.

15

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Komponente II aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

20

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Komponente I aus aliphatisch ungesättigten Monomeren besteht, die in ihrer Estergruppe mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert sind.

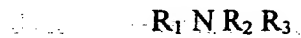
25

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Komponente I aus Acrylsäureester oder Methacrylsäureestern besteht, die mindestens einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind.

30

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß für Komponente I und II jeweils durch eine tertiäre Aminogruppe  
funktionalisierte aliphatisch ungesättigte Monomere der allgemeinen Formel

5



mit  $R_1$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter  
oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 50 C-  
Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein  
können und

10

$R_2, R_3$ : Verzweigter, unverzweigter oder cyclischer, gesättigter  
oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 25 C-  
Atomen, die durch O-, N- oder S-Atome substituiert sein  
können, wobei  $R_2$  und  $R_3$  gleich oder verschieden sind,

15

eingesetzt werden, mit der Maßgabe, daß  $R_1$  für Monomeren der Komponente I  
eine Estergruppe enthält.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation auf einem Substrat durchgeführt wird.

20

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Copolymerisation als Pfropfpolymerisation eines Substrats durchgeführt  
wird.

25

19. Verfahren nach Anspruch 18,  
dadurch gekennzeichnet,

daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung, Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung, Ozonisierung, elektrische Entladung oder  $\gamma$ -Strahlung aktiviert wird.

- 5 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat vor der Pfropfpolymerisation durch UV-Strahlung mit einem Photoinitiator aktiviert wird.
- 10 21. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Erzeugnissen mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 15 22. Verwendung der antimikrobiellen Polymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von medizintechnischen Artikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
- 20 23. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung von Hygieneartikeln mit einer antimikrobiellen Beschichtung aus dem Copolymer.
24. Verwendung der antimikrobiellen Copolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 in Lacken, Schutzanstrichen und Beschichtungen.

**Zusammenfassung:**

Die Erfindung betrifft antimikrobielle Copolymere, die durch Copolymerisation von aliphatisch ungesättigten Monomeren, die durch eine Estergruppe und mindestens  
5 einfach durch eine tertiäre Aminogruppe funktionalisiert sind (Komponente I), mit einem weiteren aliphatisch ungesättigten Monomeren, das mindestens einfach durch eine Aminogruppe funktionalisiert ist (Komponente II), wobei Komponente I und Komponente II voneinander verschieden sind, erhalten werden.

10 Zur Copolymerisation können als Komponente III weitere aliphatisch ungesättigte Monomere eingesetzt werden.

Die antimikrobiellen Polymere können als mikrobizide Beschichtung u. a. auf Hygieneartikeln oder im medizinischen Bereich sowie in Lacken oder  
15 Schutzanstrichen verwendet werden. 